



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 44 42 169 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 42 169.9-45
㉑ Anmeldetag: 26. 11. 94
㉒ Offenlegungstag: —
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 21. 12. 95

㉔ Int. Cl.⁸:
C 06 D 5/06
C 06 B 33/04
C 06 B 33/08
C 06 B 25/34
// B60R 21/26

DE 44 42 169 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

㉖ Vertreter:

Lichti und Kollegen, 76227 Karlsruhe

㉗ Erfinder:

Bucerius, Klaus Martin, Dr.rer.nat., 76229 Karlsruhe,
DE; Schmid, Helmut, 76131 Karlsruhe, DE;
Eisenreich, Norbert, Dr.rer.nat., 76327 Pfinztal, DE;
Engel, Walter, Dr.phil., 76327 Wöschbach, DE

㉘ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE 41 08 225 C1

㉙ Gaserzeugende Mischung

㉚ Eine gaserzeugende Mischung besteht aus einem stickstoffreichen und kohlenstoffarmen Brennstoff aus der Gruppe Nitroguanidin (NIGU), Triaminoguanidinnitrat (TAGN), Diguanidinium-5,5'-azotetrazolat (GZT) und 3-Nitro-1,2,3-triazol-5-on (NTO) sowie Kupferdiammindinitrat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ als Oxidator und $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ Mischoxiden und/oder Oxidmischungen als Katalysator.

DE 44 42 169 C 1

DE 44 42 169 C1

1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Gaserzeugende Mischung, bestehend aus einem stickstoffreichen und kohlenstoffarmen Brennstoff aus der Gruppe Nitroguanidin (NIGU) Triaminoguanidinnitrat (TAGN) Diguandinium-5,5'-azotetrazolat (GZT) und 3-Nitro-1,2,3-triazol-5-on (NTO), Katalysatoren, Oxidatoren und gegebenenfalls Kühlmitteln.

Gaserzeugende Mischungen der vorgenannten Art — auch Gasgeneratorsätze genannt — zeichnen sich dadurch aus, daß sie bei Verbrennung eine hohe Gasausbeute ($> 14 \text{ mol/kg}$) ermöglichen. Sie werden für aufblasbare Rückhalte- (Airbag) und Rettungssysteme, Feuerlöscheinrichtungen sowie für unempfindliche Festtreibstoffe für Raketen- und Rohrwaffenantriebe eingesetzt. Besonders im zivilen Bereich werden thermisch-mechanische Unempfindlichkeit und Ungiftigkeit der Ausgangsmischungen, aber auch fehlende Toxizität bei den entstehenden Gasen gefordert.

Viele im Einsatz befindliche Systeme erfüllen diese Forderungen nicht oder nur sehr unzulänglich.

Bei Airbag-Systemen wurden zunächst gaserzeugende Mischungen auf der Basis von Natriumazid eingesetzt und erprobt, das jedoch wegen seiner Toxizität und der entstehenden Feststoffpartikel problematisch ist. Ähnliche Probleme ergeben sich auch bei den sogenannten Hybrid-Gasgeneratoren, bei denen Nitramine oder Perchlorate eingesetzt werden.

Es hat deshalb nicht an Anstrengungen gefehlt, insbesondere ungiftige Ausgangsverbindungen bereitzustellen. Hierzu zählen vor allem stickstoffreiche und kohlenstoffarme Brennstoffe, wie TAGN, NIGU und NTO. Besonders gute Ergebnisse konnten mit Diguandinium-5,5'-azotetrazolat (GZT) erzielt werden (DE 41 08 225 C1). Sowohl die Ausgangsmischung, als auch die entstehenden Gase sind weitgehend ungiftig und bestehen zum überwiegenden Teil aus Stickstoff. Nachteilig ist allerdings auch hierbei die nicht vermeidbare Entstehung von NO_x und ein nicht immer befriedigendes Abbrandverhalten. Viele Reaktionsmischungen besitzen eine so hohe Verbrennungstemperatur, daß bei Verwendung in Airbag-Systemen die thermisch empfindlichen Sackmaterialien geschädigt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine gaserzeugende Mischung vorzuschlagen, die selbst und deren Verbrennungsprodukte ungiftig sind, insbesondere einen geringen CO- und NO-Schadgasgehalt besitzen und die bei niedriger Verbrennungstemperatur eine gleichwohl hohe Abbrandgeschwindigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Katalysator aus $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ Mischoxiden und/oder Oxidmischungen besteht.

Durch die Verwendung von Kupferdiammindinitrat als Oxidator läßt sich das Abbrandverhalten der Reaktionsmischung in weiten Bereichen einstellen. Es wird eine hohe Abbrandgeschwindigkeit erreicht, so daß sich der Maximaldruck innerhalb weniger Millisekunden aufbaut, gleichwohl ist die Verbrennungstemperatur relativ niedrig, so daß insbesondere bei Airbag-Systemen auch thermisch empfindliche Sackmaterialien nicht gefährdet werden.

Das Katalysator-System besteht aus $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ -Mischoxiden und/oder Oxidmischungen, die Anteile der thermodynamisch instabilen V_2O_4 -Phase enthalten können, die durch Teilreduktion von V_2O_5 darstellbar ist. Zusätzliche Oxide wie TiO_2 können als Promotoren eingearbeitet sein. Die komplexe Wir-

2

kungsbeziehung dieses Systems macht es erforderlich, den Begriff "Katalysator", der in einer weiteren Bedeutung benutzt wird, genauer zu beschreiben. Als "Katalysator" wird in diesem Zusammenhang ein aktiver Reaktionsbestandteil bezeichnet, der selbst umgesetzt werden kann und reaktionslenkend und/oder reaktionsbeschleunigend wirkt. In einer durch die thermische Stabilität der Oxide bestimmten Phase der Reaktion wirken diese Oxide als Sauerstoff-Donatoren. Die katalytische Wirkung bezüglich der Schadgas-Konvertierung $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ hängt ferner von der Partikelgrößenverteilung der Oxide ab. Sie liegt vorzugsweise unter $25 \mu\text{m}$.

Das Katalysator-System und der Oxidator erfüllen die thermo-mechanischen Stabilitätsanforderungen und sind insbesondere auch nicht hygroskopisch, was eine dauerhafte Funktionstüchtigkeit und hohe Lebensdauer garantiert.

Ein bevorzugter Mischungs-Typ besteht aus GZT und dem Oxidator $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ im Masseverhältnis $0,216 : 0,784$. Zusätzlich enthält diese Grundmischung — in Abhängigkeit von den Anforderungen hinsichtlich Abbrandverhalten und Gaszusammensetzung — bis zu 30 Massen-% des Katalysators mit der Summenformel $\text{V}_6\text{Mo}_{15}\text{O}_{60}$ (Oxidmischung aus V_2O_5 und MoO_3). Ferner kann ein Kühlmittel, z. B. Fe_2O_3 , zugemischt werden.

Beispiel

Es wird eine Mischung bestehend aus GZT und dem Oxidator $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ im Verhältnis $21,6 : 78,4$ Massen-% hergestellt. In diese Grundmischung werden — in Abhängigkeit von dem oben genannten Anforderungsprofil — bis zu 30 Massen-% des Katalysators $\text{V}_6\text{Mo}_{15}\text{O}_{60}$ (Oxidmischung aus V_2O_5 und MoO_3) homogen eingearbeitet. Diese Formulierungen werden bezüglich ihres Anzünd- und Verbrennungsverhaltens mit Hilfe von Experimenten in der ballistischen Bombe charakterisiert. Dazu werden die Druck/Zeit-Diagramme ermittelt. Aus dem beigefügten Diagramm geht hervor, daß die Reaktionsmischungen gute Anzünd- und Verbrennungseigenschaften besitzen. Bei einer Ladedichte von $0,1 \text{ g/cm}^3$ ergeben sich Maximaldrücke von $74,6 \text{ [MPa]}$, die nach ca. $11,4 \text{ [ms]}$ erreicht werden ($t(\text{pmax}) = 0,114 \text{ [ms]}$). Die Druckanstiegszeiten zwischen 30 bis 80% des Maximaldrucks betragen ca. $0,8 \text{ [ms]}$ ($t_{30-80} = 0,8 \text{ [ms]}$).

Patentansprüche

1. Gaserzeugende Mischung, bestehend aus einem stickstoffreichen und kohlenstoffarmen Brennstoff aus der Gruppe Nitroguanidin (NIGU), Triaminoguanidinnitrat (TAGN), Diguandinium-5,5'-azotetrazolat (GZT) und 3-Nitro-1,2,3-triazol-5-on (NTO), Katalysatoren, Oxidatoren und gegebenenfalls Kühlmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß der Oxidator Kupferdiammindinitrat $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ ist und der Katalysator aus $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$ Mischoxiden und/oder Oxidmischungen besteht.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine Oxidmischung der Summenformel $\text{V}_6\text{Mo}_{15}\text{O}_{60}$ ist.
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Anteile der thermodynamisch instabilen V_2O_4 -Phase enthält.
4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

DE 44 42 169 C1

3

4

dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator zusätzlich TiO_2 enthält.

5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine mittlere Korngröße $< 25 \mu\text{m}$ aufweist.

6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem Gemisch von GZT und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ mit ausgeglichener Sauerstoffbilanz und einem Katalysator-Gehalt an der Reaktionsmischung bis zu 30 Massen-% besteht.

7. Mischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß GZT und $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ in einem Verhältnis von 21,6 : 78,4 Massen-% vorliegen.

8. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Kühlmittel ganz oder teilweise aus Fe_2O_3 besteht.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ZEICHNUNGEN SEITE 1

Nummer: **DE 44 42 169 C1**
Int. Cl.⁶: **06 D 5/06**
Veröffentlichungstag: **21. Dezember 1995**

